

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION



SPF ECONOMIE, P.M.E.,
CLASSES MOYENNES & ENERGIE

NUMERO DE PUBLICATION : 1015053A3

NUMERO DE DEPOT : 2002/0456

Classif. Internat. : C08L

Date de délivrance le : 07 Septembre 2004

Le Ministre de l'Economie,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;
Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;
Vu le procès verbal dressé le 25 Juillet 2002 à 14H40 à l'Office de la Propriété Intellectuelle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY POLYOLEFINS EUROPE-BELGIUM (Société Anonyme)
rue du Prince Albert 44, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : HUSEMANN Claude, SOLVAY S.A. - Resarch and Technology
Brussels Center, Rue de Ransbeek 310, - B 1120 BRUXELLES.


un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : CAPSULE A VISSER COMPRENANT UNE COMPOSITION A BASE DE POLYMERE DE L'ETHYLENE MULTIMODAL.

INVENTEUR(S) : Vanden Berghe Pascal, rue Joseph Mathieu 6, B-1300 Limal (BE); De
Cambry De Baudimont Guy, Rue Warandeveld 64, B-1120 Bruxelles (BE)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Pour expédition certifiée conforme

Bruxelles, le 07 Septembre 2004
PAR DELEGATION SPECIALE :


L. WUYTS
CONSEILLER


L. WUYTS
CONSEILLER

Capsule à visser comprenant une composition à base de polymère de l'éthylène multimodal

La présente invention concerne des capsules à visser comprenant une composition à base de polymère de l'éthylène multimodal. Elle concerne également un procédé de fabrication de ces capsules et leur utilisation pour la fermeture de bouteilles, notamment de bouteilles contenant des aliments, et plus
5 particulièrement des boissons gazeuses.

Il est connu d'utiliser du polyéthylène, et plus particulièrement du polyéthylène bimodal, pour la fabrication de capsules. C'est ainsi que les demandes de brevet US5,981,664 et WO 00/71615 décrivent des capsules
10 obtenues par injection d'une composition comprenant deux polyéthylènes ayant des distributions des poids moléculaires différentes. Toutefois, les compositions décrites dans ces documents n'ont pas les propriétés optimales pour la fabrication de capsules, plus particulièrement pour les capsules destinées à la fermeture de bouteilles contenant des boissons gazeuses.

Nous avons maintenant trouvé des capsules à visser comprenant une
15 composition à base de polymère de l'éthylène multimodal qui ne présentent pas les inconvénients précités.

A cet effet, la présente invention concerne des capsules à visser comprenant une composition à base de polymère de l'éthylène multimodal ayant une masse volumique standard (MVS) supérieure à 950 kg/m^3 et un indice de
20 fluidité MI_2 inférieur à 10 g/10 min, ledit polymère de l'éthylène multimodal comprenant

- de 35 à 65 % en poids par rapport au poids total du polymère de l'éthylène multimodal d'une fraction de polymère de l'éthylène (A) ayant une MVS(A) supérieure à 965 kg/m^3 et un indice de fluidité $MI_2(A)$ d'au moins
25 10 g/10 min, et
- de 65 à 35 % en poids par rapport au poids total du polymère de l'éthylène multimodal d'une fraction de copolymère (B) de l'éthylène et d'au moins une alpha-oléfine contenant de 3 à 12 atomes de carbone ayant un indice de fluidité $MI_2(B)$ inférieur à 10 g/10 min et une teneur en alpha-oléfine(s)
30 contenant de 3 à 12 atomes de carbone de 0,1 à 5 % molaire.

Dans le cadre de la présente invention, on entend désigner par capsules à visser des capsules disposant d'une fermeture fileté. Le plus souvent, ces capsules à visser sont munies d'une bande déchirable.

Par polymère de l'éthylène multimodal, on entend désigner un polymère de l'éthylène comprenant au moins deux fractions, ayant des indices de fluidité (MI₂) différents de façon à ce qu'il présente une distribution large ou multimodale de poids moléculaires.

Le polymère de l'éthylène multimodal mis en oeuvre dans la présente invention a généralement une masse volumique standard (MVS) qui ne dépasse pas 965 kg/m³. Dans le cadre de la présente invention, la MVS est mesurée selon la norme ISO 1183-3 (1999). La MVS ne dépasse de préférence pas 960 kg/m³, plus particulièrement pas 958 kg/m³. La MVS est de préférence d'au moins 951 kg/m³.

Le polymère de l'éthylène multimodal mis en oeuvre dans la présente invention présente de préférence un indice de fluidité (MI₂), mesuré à 190°C sous une charge de 2,16 kg selon la norme ASTM D 1238 (1998) inférieur à 4 g/10 min. Les valeurs de MI₂ inférieures à 2 g/10 min sont particulièrement préférées. L'indice de fluidité MI₂ est, en général, d'au moins 0,5 g/10 min, de préférence d'au moins 0,8 g/10 min; les valeurs d'au moins 1,2 g/10 min étant particulièrement recommandées. Les indices de fluidité de 1,4 à 1,8 g/10 min sont très particulièrement préférés.

La fraction de polymère de l'éthylène (A) dans le polymère de l'éthylène multimodal est de préférence d'au moins 40 %, plus particulièrement d'au moins 45 % en poids par rapport au poids total du polymère de l'éthylène multimodal. La fraction de polymère de l'éthylène (A) ne dépasse de préférence pas 60 % en poids, plus particulièrement elle ne dépasse pas 55 % en poids par rapport au poids total du polymère de l'éthylène multimodal. De bons résultats ont été obtenus avec une fraction de polymère de l'éthylène (A) de 48 à 52 % en poids par rapport au poids total du polymère de l'éthylène multimodal.

La fraction de copolymère de l'éthylène (B) dans le polymère de l'éthylène multimodal est de préférence d'au moins 40 %, plus particulièrement d'au moins 45 % en poids par rapport au poids total du polymère de l'éthylène multimodal. La fraction de copolymère de l'éthylène (B) ne dépasse de préférence pas 60 % en poids, plus particulièrement pas 55 % en poids par rapport au poids total du polymère de l'éthylène multimodal. Des fractions de

copolymère de l'éthylène (B) de 48 à 52 % en poids par rapport au poids total du polymère de l'éthylène multimodal ont donné de bons résultats.

La composition mise en oeuvre dans la présente invention comprend généralement au moins 95 %, de préférence au moins 98 % en poids de
5 l'ensemble du polymère (A) et du copolymère (B). Tout particulièrement préférée est une composition constituée essentiellement du polymère (A) et du copolymère (B).

De préférence, le polymère (A) est un homopolymère de l'éthylène. Aux fins de la présente invention, on entend désigner par homopolymère de l'éthylène
10 (A), un polymère de l'éthylène constitué essentiellement d'unités monomériques d'éthylène et substantiellement exempt d'unités monomériques dérivées d'autres oléfines.

Par copolymère de l'éthylène avec un ou plusieurs alpha-oléfines contenant de 3 à 12 atomes de carbone (copolymère (B)), on entend désigner un
15 copolymère comprenant des unités monomériques dérivées de l'éthylène et des unités monomériques dérivées d'au moins une alpha-oléfine contenant de 3 à 12 atomes de carbone. L'alpha-oléfine peut être sélectionnée parmi les monomères oléfiniquement insaturés, telles que le butène-1, le pentène-1, l'hexène-1, l'octène-1. Le butène-1 est particulièrement préféré. La teneur en alpha-oléfine
20 dans le copolymère (B) est avantageusement au moins égale à 0,2 % molaire, en particulier au moins égale à 0,3 % molaire. La teneur en alpha-oléfine dans le copolymère (B) est de préférence d'au plus égale à 4 % molaire, plus précisément d'au plus égale à 3 % molaire. On obtient des résultats particulièrement performants avec des teneurs en alpha-oléfine dans le
25 copolymère (B) de 0,5 à 2 % molaire.

La MVS du polymère (A) (MVS(A)) est de préférence d'au moins 968 kg/m³, plus particulièrement d'au moins 970 kg/m³. Avantageusement, le polymère (A) est caractérisé par une valeur de MI₂(A) d'au moins 30 g/10 min, plus particulièrement d'au moins 50 g/10 min. De préférence, la valeur de
30 MI₂(A) ne dépasse pas 500 g/10 min, des valeurs inférieures à 400 g/10 min étant particulièrement préférées. Des indices de fluidité MI₂(A) de 80 à 200 g/10 min ont donné de bons résultats.

Avantageusement, le copolymère (B) est caractérisé par une valeur de MI₂(B) d'au moins 0,03 g/10 min, plus particulièrement d'au moins
35 0,06 g/10 min. On préfère tout particulièrement une valeur de MI₂(B) d'au moins 0,08 g/10 min. De préférence, la valeur de MI₂(B) ne dépasse pas

2 g/10 min, des valeurs d'au plus 1 g/10 min étant particulièrement préférées. On préfère tout particulièrement une valeur de $MI_2(B)$ d'au plus 0,8 g/10 min. Des indices de fluidité $MI_2(B)$ de 0,08 à 0,8 g/10 min ont donné de bons résultats.

Le polymère de l'éthylène multimodal mis en oeuvre dans la présente invention peut être obtenu par n'importe quelle technique appropriée. On peut par exemple procéder au mélange du polymère (A) et du copolymère (B) selon tout procédé connu tel que par exemple le mélange en fondu des deux polymères préformés. On préfère toutefois les procédés au cours desquels le polymère (A) et le copolymère (B) sont préparés dans au moins deux étapes de polymérisation successives. Généralement on procède d'abord à la préparation du polymère (A) et ensuite à la préparation du copolymère (B) en présence du polymère (A) issu de la première étape de polymérisation. Les étapes de polymérisation peuvent être effectuées chacune, indépendamment l'une de l'autre, en suspension dans un diluant hydrocarboné inerte ou en phase gazeuse. Un procédé comprenant au moins deux étapes de polymérisation en suspension dans un diluant hydrocarboné est préféré. Le diluant hydrocarboné est généralement choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques contenant de 3 à 10 atomes de carbone. De préférence, le diluant est choisi parmi le propane, l'isobutane, l'hexane ou leurs mélanges.

Outre le polymère de l'éthylène multimodal, la composition mise en oeuvre dans la présente invention peut contenir des additifs usuels tels que des anti-oxydants, des anti-acides, des anti-UV, des colorants, des matières de charge, des agents antistatiques et des agents lubrifiants. La teneur totale en additifs ne dépasse généralement pas 5 % en poids par rapport au poids total de la composition mise en oeuvre dans la présente invention. De préférence elle ne dépasse pas 2 % en poids.

La composition mise en oeuvre pour la fabrication de capsules selon l'invention peut être obtenue selon tout moyen connu adéquat. On peut par exemple procéder en deux étapes successives, la première consistant à mélanger le polymère de l'éthylène multimodal et éventuellement les additifs à température ambiante, la deuxième étape consistant à poursuivre le mélange en fondu dans une extrudeuse. La température de la deuxième étape est généralement de 100 à 300°C, en particulier de 120 à 250 °C, en plus particulier d'environ 130 à 210 °C. Une méthode alternative consiste à introduire les additifs et éventuellement les autres composés dans le polymère d'éthylène multimodal déjà fondu.

On peut aussi préparer, dans un premier temps, un mélange-maître comprenant une première fraction du polymère de l'éthylène multimodal et les additifs éventuels, ce mélange-maître étant riche en additifs et optionnellement en autres composés. Ce mélange-maître est ensuite mélangé à la fraction restante
5 du polymère de l'éthylène multimodal, par exemple lors de la fabrication de granules de la composition.

Les capsules à visser selon l'invention peuvent être obtenues par toute technique connue pour la fabrication d'objets. Le moulage par injection convient
particulièrement bien.

10 Les capsules à visser selon la présente invention ont de bonnes propriétés organoleptiques qui les rendent aptes à être utilisées sur des bouteilles contenant des aliments. En outre, elles présentent une bonne résistance à la fissuration lente. Les capsules à visser selon la présente invention ont un couple d'ouverture acceptable. Elles présentent en outre de bonnes tolérances dimensionnelles. Elles
15 conviennent donc particulièrement bien pour être utilisées sur des bouteilles contenant des boissons gazeuses. L'invention concerne dès lors également l'utilisation des capsules selon l'invention pour la fermeture de bouteilles contenant des aliments, plus particulièrement pour la fermeture de bouteilles contenant des boissons gazeuses.

20 Les exemples dont la description suit, servent à illustrer l'invention. La signification des symboles utilisés dans ces exemples, les méthodes de mesure et les unités de ces grandeurs sont explicitées ci-dessous.

[A] : fraction de polymère de l'éthylène (A) exprimée en % en poids par rapport au poids total du polymère de l'éthylène multimodal.

25 [B] : fraction de copolymère de l'éthylène (B) exprimée en % en poids par rapport au poids total du polymère de l'éthylène multimodal.

MI₂ : indice de fluidité du polymère de l'éthylène multimodal, exprimé en g/10 min, mesuré à 190°C sous une charge de 2,16 kg selon la norme ASTM D 1238 (1998).

30 MI₂(A) : indice de fluidité du polymère de l'éthylène (A), exprimé en g/10 min, mesuré à 190°C sous une charge de 2,16 kg selon la norme ASTM D 1238 (1998) ; dans le cas où le polymère de l'éthylène multimodal est fabriqué par un procédé de deux étapes de polymérisation successives, cette valeur est mesurée sur un échantillon du polymère (A) prélevé au premier réacteur.

35 MI₂(B) : indice de fluidité du copolymère de l'éthylène (B), exprimé en g/10 min, mesuré à 190°C sous une charge de 2,16 kg selon la norme ASTM D

1238 (1998) ; dans le cas où le polymère de l'éthylène multimodal est fabriqué par un procédé de deux étapes de polymérisation successives, cette valeur est calculée à partir des valeurs de MI_2 et $MI_2(A)$.

5 MVS : masse volumique standard du polymère de l'éthylène multimodal, exprimée en kg/m^3 , mesurée selon la norme ISO 1183-3(1999).

MVS(A) : masse volumique standard du polymère de l'éthylène (A), exprimée en kg/m^3 , mesurée selon la norme ISO 1183-3(1999); dans le cas où le polymère de l'éthylène multimodal est fabriqué par un procédé de deux étapes de polymérisation successives, cette valeur est mesurée sur un échantillon du
10 polymère (A) prélevé au premier réacteur.

$C_4(B)$: teneur en butène-1 du copolymère de l'éthylène (B), exprimée en %molaire. Cette teneur est calculée selon l'équation suivante

$$C_4(B) = \frac{100 \times C_4 \text{ total}}{[B]}$$

dans laquelle

15 $C_4\text{total}$ représente la teneur en butène-1 du polymère de l'éthylène multimodal mis en oeuvre, déterminée par résonance magnétique nucléaire en ^{13}C , et est exprimée en %molaire.

ESCR : résistance à la fissuration lente, mesurée selon la méthode suivante :

10 capsules sont vissées sur des préformes en acier inoxydable, ensuite
20 l'ensemble est plongé dans un bain d'eau à 60°C. Une pression hydrostatique de 8 bars est appliquée dans la préforme. La durée de vie, exprimée en heure, est enregistrée dès qu'une rupture apparaît.

ESCR-A : résistance à la fissuration lente, exprimée en heure, mesurée selon la norme ASTM D 1693 (1980), conditions A, par immersion dans une solution
25 aqueuse contenant 10% en volume de nonylphénoxy-poly(éthylèneoxy)éthanol à 50°C, d'une plaque obtenue par compression de la composition mise en oeuvre dans la présente invention selon la norme ASTM D 1928 (1980).

OT : couple d'ouverture, mesuré selon la méthode suivante : Dix capsules sont vissées sur des bouteilles en verre de 33 cl à l'aide d'une machine de laboratoire
30 mono tête Zalkin et de façon à fermer les capsules avec un couple de vissage fixé à 2,83 Nm. On mesure le couple de dévissage. La valeur OT est la moyenne des valeurs obtenues sur les dix capsules et est exprimée en Nm.

OI : indice d'organolepticité, mesuré selon la méthode suivante : 33 g de la composition à base de polymère d'éthylène sous forme de granules sont mis en
35 suspension dans 1 l d'eau pendant 4 heures à 60°C. Ensuite, 6 opérateurs

différents goûtent l'eau de la suspension qui est refroidie à température ambiante et apprécient son goût. Ils donnent chacun une note de 1 à 4 en comparant à un échantillon d'eau ayant subi le même traitement en l'absence de granules, la note de 1 correspondant au goût de cet échantillon d'eau. Une note élevée correspond à un mauvais goût. L'indice d'organolepticité (OI) est la moyenne des notes des 6 opérateurs.

OIS : indice d'organolepticité après exposition au soleil, mesuré selon la méthode suivante : Des bouteilles de 33 cl en verre sont remplies avec de l'eau et munies de capsules injectées 1 semaine auparavant. Ces bouteilles sont exposées pendant 48 heures à 40°C à 600 Watt/m² au spectre solaire dans un appareil Sun test. Ensuite, le goût de l'eau est testé selon la même méthode que celle décrite ci-dessus pour la détermination de l'OI.

\varnothing_m , \varnothing_{min} , \varnothing_{max} : respectivement diamètre moyen, minimal et maximal calculés sur dix mesures pour des capsules ayant un diamètre nominal de 30,5 mm.

σ_m , σ_{min} , σ_{max} : respectivement distortion moyenne, minimale et maximale du plateau de la capsule calculées sur dix mesures.

Exemples 1 et 2

Dans une extrudeuse, on a mélangé (à 190 °C) et granulé une composition constituée de :

- 99,7 parties en poids de polymère de l'éthylène multimodal fabriqué par un procédé tel que décrit dans la demande de brevet EP-0603935;
- 0,2 partie en poids de stéarate de calcium;
- 0,1 partie en poids de [tris(2,4-di-t-butyl-phényl)phosphite].

Les caractéristiques des polymères d'éthylène utilisés dans les exemples sont reprises dans le tableau 1 ci-après.

Des capsules à visser ont été fabriquées par moulage-injection sur une machine Netstal équipée d'un moule à 18 cavités.

Les caractéristiques des capsules obtenues se trouvent également dans le tableau 1 ci-après.

Exemples 3R à 5R (non conformes à l'invention)

On a répété les opérations des exemples 1 et 2, mais en utilisant des polymères de l'éthylène non-conformes à l'invention et dont les caractéristiques se trouvent dans le tableau 1 ci-après.

La comparaison des exemples 1 et 2 avec l'exemple 3R montre que les capsules à visser selon l'invention ont une résistance à la fissuration nettement supérieure à une capsule non-conforme à l'invention.

- 5 La comparaison des exemples 1 et 2 avec respectivement les exemples 5R et 4R montre que les capsules à visser selon l'invention ont une résistance à la fissuration lente nettement meilleure.

Exemples 6R et 7R (non conformes à l'invention)

Dans les exemples 6R et 7R, des polymères de l'éthylène de type monomodal ont été utilisés.

- 10 La comparaison des exemples 1 et 2 avec respectivement les exemples 7R et 6R montre que les capsules à visser selon l'invention présentent une résistance à la fissuration lente supérieure à celle des capsules à base d'un polymère de l'éthylène monomodal. La comparaison de l'exemple 1 avec
15 l'exemple 7R montre en outre que les capsules à visser selon l'invention ont des propriétés organoleptiques (OI et OIS) et des tolérances dimensionnelles au moins aussi bonnes, voire meilleures que celles obtenues à partir d'une composition à base d'un polyéthylène monomodal, avec des valeurs de couple d'ouverture équivalentes.

Tableau 1

Propriété	Unité	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3R	Ex. 4R	Ex. 5R	Ex. 6R	Ex. 7R
ML ₂	g/10 min	1,6	1,5	1,6	10,1	10,1	2	1,7
MVS	kg/m ³	951,6	955,5	964,9	955,7	952,7	957	952,1
ML ₂ (A)	g/10 min	117	121	131	137	122	-	-
MVS(A)	kg/m ³	970,6	970,7	970,9	971	970,7	-	-
ML ₂ (B)	g/10 min	0,29	0,27	0,2	2,39	2,74	-	-
[A]	%poids	49,3	49,6	50	49,5	50,1	-	-
[B]	%poids	50,7	50,4	50 (*)	50,5	49,9	-	-
C4(B)	%molaire	1,2	0,8	0 (*)	1,1	1,6	-	-
ESCR	heure	214	54	3	4	-	18	58
ESCR-A	heure	>500	217	16,7	0	4,4	12	43
OT	Nm	2,54	2,20	1,98	-	-	2,15	2,37
OI	-	1,4	1,7	-	-	1,8	-	1,8
OIS	-	2,7	2,5	-	-	-	-	3,2
Ø _m	mm	30,5	30,6	-	-	-	-	30,6
Ø _{min}	mm	30,4	30,45	-	-	-	-	30,35
Ø _{max}	mm	30,6	30,7	-	-	-	-	30,8
σ _m	mm	0,4	0,4	-	-	-	-	0,5
σ _{min}	mm	0,18	0,15	-	-	-	-	0,3
σ _{max}	mm	0,68	0,69	-	-	-	-	0,76

(*) homopolymère de l'éthylène

REVENDICATIONS

- 1 - Capsule à visser comprenant une composition à base d'un polymère de l'éthylène multimodal ayant une masse volumique standard (MVS) supérieure à 950 kg/m³ et un indice de fluidité MI2 inférieur à 10 g/10 min, ledit polymère de
- 5 l'éthylène multimodal comprenant
- de 20 à 65 % en poids par rapport au poids total du polymère de l'éthylène multimodal d'une fraction de polymère de l'éthylène (A) ayant une MVS(A) supérieure à 965 kg/m³ et un indice de fluidité MI2(A) d'au moins 10 g/10 min, et
 - 10 - de 80 à 35 % en poids par rapport au poids total du polymère de l'éthylène multimodal d'une fraction de copolymère (B) de l'éthylène et d'au moins une alpha-oléfine contenant de 3 à 12 atomes de carbone ayant un indice de fluidité MI2(B) inférieur à 10 g/10 min et une teneur en alpha-oléfine(s) contenant de 3 à 12 atomes de carbone de 0,1 à 5 % molaire.
- 15 2 - Capsule à visser, film, ou récipient comprenant une composition à base d'un polymère de l'éthylène multimodal ayant une masse volumique standard (MVS) supérieure à 935 kg/m³ et un indice de fluidité MI2 inférieur à 10 g/10 min, ledit polymère de l'éthylène multimodal comprenant
- de 20 à 65 % en poids par rapport au poids total du polymère de l'éthylène multimodal d'une fraction de polymère de l'éthylène (A) ayant une MVS(A) supérieure à 965 kg/m³, et
 - 20 - de 80 à 35 % en poids par rapport au poids total du polymère de l'éthylène multimodal d'une fraction de copolymère (B) de l'éthylène et de 0,1 à 5 % molaire d'au moins une alpha-oléfine contenant de 3 à 12 atomes de carbone,
 - 25 - et ayant une indice d'organoleptécité moyenne, mesuré selon la méthode ci-dessus, inférieur à 2.
- 3 - Composition à base d'un polymère de l'éthylène multimodal ayant une masse volumique standard (MVS) supérieure à 935 kg/m³ et un indice de fluidité MI2 inférieur à 10 g/10 min, ledit polymère de l'éthylène multimodal comprenant
- 30 - de 20 à 65 % en poids par rapport au poids total du polymère de l'éthylène multimodal d'une fraction de polymère de l'éthylène (A) ayant une MVS(A) supérieure à 965 kg/m³ et un indice de fluidité MI2(A) d'au moins 10 g/10 min, et

- de 80 à 35 % en poids par rapport au poids total du polymère de l'éthylène multimodal d'une fraction de copolymère (B) de l'éthylène et d'au moins une alpha-oléfine contenant de 3 à 12 atomes de carbone ayant un indice de fluidité MI2(B) inférieur à 10 g/10 min et une teneur en alpha-oléfine(s) contenant de 3 à 12 atomes de carbone de 0,1 à 5 % molaire,
- et ayant une indice d'organolepticité moyenne, mesuré selon la méthode ci-dessus, inférieur à 2.

4 - Capsule à visser ou composition selon la revendication 1 ou 3, dans laquelle le rapport MI2(A) /MI2 est de 5 à 200.

- 10 5 - Capsule à visser, film, récipient ou composition selon quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle la fraction de polymère de l'éthylène (A) est de 35 à 65 % en poids par rapport au poids total du polymère de l'éthylène multimodal, et la fraction de copolymère (B) de l'éthylène est de 65 à 35 % en poids par rapport au poids total du polymère de l'éthylène multimodal.

- 15 6 - Capsule à visser, film, récipient ou composition selon quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle le polymère de l'éthylène multimodale présente un Mw/Mn inférieur à 9.

- 20 7 - Capsule à visser, film, récipient ou composition selon quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle le polymère de l'éthylène multimodale présente un Mw/Mn supérieur à 5.

8 - Capsule à visser, film, récipient ou composition selon quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle le polymère de l'éthylène multimodal présente un indice de fluidité MI2 inférieur à 2 g/10 min.

- 25 9 - Capsule à visser, film, récipient ou composition selon quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle le polymère de l'éthylène multimodal présente une MVS d'au plus 960 kg/m3.

10 - Capsule à visser, film, récipient ou composition selon quelconque des revendications 1 à 9, dans laquelle MI2(B) est de 0,08 à 0,8 g/10 min.

- 30 11 - Capsule à visser, film, récipient ou composition selon quelconque des revendications 1 à 10, dans laquelle le copolymère (B) est constitué essentiellement d'unités monomériques dérivées de l'éthylène et du butène-1.

12 - Capsule à visser, film, récipient ou composition selon quelconque des revendications 1 à 11, dans laquelle le polymère de l'éthylène multimodal est obtenu par polymérisation dans au moins deux réacteurs connectés en série.

5 13 - Capsule à visser selon la revendication 1 ou 2, ayant une indice d'organolepticité après exposition au soleil, mesuré selon la méthode ci-dessus, inférieur à 3.

14 - Capsule à visser ou récipient selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, obtenue par injection.

10 15 - Utilisation d'une capsule à visser selon la revendications 1 ou 2 pour la fermeture de bouteilles contenant des aliments ou des boissons gazeuses.

2002/0456

13

ABREGE

Capsule à visser comprenant une composition à base de polymère de l'éthylène multimodal

Capsule à visser comprenant une composition à base d'un polymère de l'éthylène multimodal ayant une masse volumique standard (MVS) supérieure à 950 kg/m^3 et un indice de fluidité MI_2 inférieur à 10 g/10 min, ledit polymère de l'éthylène multimodal comprenant

- de 35 à 65 % en poids par rapport au poids total du polymère de l'éthylène multimodal d'une fraction de polymère de l'éthylène (A) ayant une MVS(A) supérieure à 965 kg/m^3 et un indice de fluidité $MI_2(A)$ d'au moins 10 g/10 min, et
- de 65 à 35 % en poids par rapport au poids total du polymère de l'éthylène multimodal d'une fraction de copolymère (B) de l'éthylène et d'au moins une alpha-oléfine contenant de 3 à 12 atomes de carbone ayant un indice de fluidité $MI_2(B)$ inférieur à 10 g/10 min et une teneur en alpha-oléfine(s) contenant de 3 à 12 atomes de carbone de 0,1 à 5 % molaire.

Utilisation de ces capsules à visser pour la fermeture de bouteilles contenant des aliments.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 8606
BE 200200456

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
D, X	WO 00 71615 A (BOREALIS TECH OY ; COCKBAIN JULIAN (GB); LINDAHL ANN DRISTIN (NO)); 30 novembre 2000 (2000-11-30) * exemples 1,2 *	1-15	C08L23/06 C08L23/16
X	EP 1 201 713 A (ATOFINA RES ; SOLVAY (BE)) 2 mai 2002 (2002-05-02) * exemples C-13 *	1-15	
X	US 5 306 775 A (MARTIN JOEL L ET AL) 26 avril 1994 (1994-04-26) * tableau E5 *	1-15	
X	US 5 494 965 A (HARLIN ALI ET AL) 27 février 1996 (1996-02-27) * exemples 3-10 *	1-15	
X	DE 198 49 426 A (BASF AG ; ELENAC GMBH (DE)) 4 mai 2000 (2000-05-04) * exemples 1,2 *	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 avril 2003		Schmidt, H	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 8606
BE 200200456

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

09-04-2003

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0071615 A	30-11-2000	AU 5085700 A	12-12-2000
		CN 1359409 T	17-07-2002
		EP 1187876 A1	20-03-2002
		WO 0071615 A1	30-11-2000
EP 1201713 A	02-05-2002	EP 1201713 A1	02-05-2002
		AU 2066402 A	06-05-2002
		WO 0234829 A1	02-05-2002
US 5306775 A	26-04-1994	CA 2078367 A1	19-03-1993
		EP 0533155 A1	24-03-1993
		HU 62633 A2	28-05-1993
		JP 5202242 A	10-08-1993
		NO 923612 A	19-03-1993
US 5494965 A	27-02-1996	FI 931343 A	27-09-1994
		AT 173484 T	15-12-1998
		CA 2136742 A1	13-10-1994
		CN 1106613 A , B	09-08-1995
		DE 69414667 D1	24-12-1998
		DE 69414667 T2	08-04-1999
		EP 0642549 A1	15-03-1995
		ES 2123126 T3	01-01-1999
		WO 9422948 A1	13-10-1994
DE 19849426 A	04-05-2000	NO 944525 A	25-11-1994
		DE 19849426 A1	04-05-2000
		CN 1324383 T	28-11-2001
		WO 0024821 A1	04-05-2000
		EP 1141118 A1	10-10-2001
		JP 2002528586 T	03-09-2002

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.